



(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 205 463 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.05.2002 Patentblatt 2002/20

(51) Int Cl.7: C07C 45/72

(21) Anmeldenummer: 01124548.7

(22) Anmeldetag: 13.10.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 07.11.2000 DE 10055758

(71) Anmelder: Siemens Axiva GmbH & Co. KG
65926 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:
• Leipprand, Inga
65439 Flörsheim (DE)
• Lahrs, Thorsten
61118 Bad Vilbel (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Aldolen unter Verwendung eines mikrostrukturierten Reaktionssystems**

(57) Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldolen, bei dem man Aldehyde und/oder Ketone katalytisch umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in den Kanälen eines mikrostrukturierten Reaktionssystems durchführt.

EP 1 205 463 A1

B schreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldolen, bei dem man Aldehyde und/oder Ketone katalytisch umsetzt.

[0002] Die Herstellung von Aldolen durch Umsetzung von Aldehyden mit sich selbst oder mit anderen Aldehyden, Umsetzung von Aldehyden mit Ketonen oder von Ketonen mit sich selbst oder mit anderen Ketonen unter Verwendung eines basischen Katalysators gehört zu den Standardreaktionen der organischen Synthese. Diese Reaktionen werden daher auch allgemein als Aldolreaktion bezeichnet (vgl. ORGANIKUM, 18. AUFLAGE, DVW, BERLIN 1990). Auch in der Produktion der chemischen Industrie wird die Aldolreaktion eingesetzt, z. B. zur Herstellung von Acetaldo aus Acetaldehyd (vgl. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, SIXTH EDITION, 1999 ELECTRONIC RELEASE). Im Anschluß an die Aldolreaktion kann eine Dehydratisierung des Aldols zu einem ungesättigten Aldehyd oder Keton durchgeführt werden.

[0003] Das Verfahren nach dem Stand der Technik weist verschiedene Beschränkungen bei der Durchführung der Reaktion auf. Zum einen kann die maximale Reaktionstemperatur durch die niedrigste Siedetemperatur einer der Komponenten begrenzt sein, wenn eine drucklose Betriebsweise angesetzt wird. Dadurch wird die Reaktionsgeschwindigkeit und somit auch die Raum-Zeit-Ausbeute beschränkt; längere Verweilzeiten können die Selektivität herabsetzen. Weiterhin treten Beschränkungen auf, welche durch die Wärmeabfuhrleistung der eingesetzten Apparate und durch sicherheitstechnische Aspekte aufgrund der exothermen Reaktion gegeben sind. Dazu zählen z. B. verlangsame Dosierung oder Einsatz einer geringen Katalysatormenge. Auch in diesen Fällen wird die Umsetzungsgeschwindigkeit und somit auch die Raum-Zeit-Ausbeute beschränkt und die Selektivität beeinträchtigt.

[0004] Vor diesem Stand der Technik lag der Erfindung die Aufgabe zugrunde ein Verfahren zur Aldolherstellung mit erhöhter Raum-Zeit-Ausbeute und verbessertem Umsatz oder Selektivität oder kostengünstigere Alternatiwerfahren bereitzustellen.

[0005] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren der eingangs genannten Art gelöst, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in den Kanälen eines mikrostrukturierten Reaktionssystems durchführt.

[0006] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Aldolen, bei dem man Aldehyde und/oder Ketone katalytisch umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in den Kanälen eines mikrostrukturierten Reaktionssystems durchführt.

[0007] Als mikrostrukturierte Systeme im Sinne der Erfindung sind Mikrobauteile definiert, hier insbesondere Reaktionssysteme, die mindestens teilweise mittels Mikrotechnik und Präzisions-Gerätebau hergestellt wurden. Die charakteristischen Abmessungen der inne-

ren Strukturen der Mikrokomponenten, wie Kanäle, liegen typischerweise im sub-mikrometer bis sub-millimeter Bereich (vgl. ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY, SIXTH EDITION, 1999

5 ELECTRONIC RELEASE). Dabei können mikrostrukturierte Bauteile zur schnellen Durchmischung der Edukte und/oder zur exakten Einstellung der gewünschten Temperatur eingesetzt werden. Die Temperaturführung betrifft das Aufheizen der Edukte, das Einhalten einer 10 konstanten Reaktionstemperatur und das Abkühlen der Reaktionslösung zum Beenden der Reaktion.

[0008] Als Mikrobauteile eignen sich insbesondere Mikromischer gemäß DE 197 46 583 A1 sowie US 5,904,424 oder Mikrowärmeaustauscher, die auch als 15 Reaktoren verwendbar sind (z. B. gemäß DE 195 41 266 A1). Diese Bauteile eignen sich auch zum schnellen Aufheizen der Rohstoffmischung.

[0009] Besondere Ausführungsformen sind in den abhängigen Ansprüchen offenbart.

20 [0010] Weiterhin zeichnet sich das Verfahren dadurch aus, daß ein heterogener Katalysator in das mikrostrukturierte System eingebracht sein kann, beispielsweise durch Bedampfen der Wände oder durch chemisches oder physikalisches Abscheiden, insbesondere auch

25 oder durch elektrochemisches Abscheiden. Dabei werden Katalysatoren eingesetzt, die in Literatur und Patenten beschrieben sind, insbesondere basische Anionentauscher, Metalloxide von Mo, W, Ca, Mg und Al, basische Zeolithe (Process and catalysts for the preparation of polyhydric alcohols by the aldol condensation of aldehydes followed by hydrogenation, E. Paatero, E. Nummi; L. Lindfors; H. Nousiainen; J. Hietala; L. Lahtinen; R. Haakana; (Neste Oy, Finland), WO 97-FI835, 19971230; Method for producing alkenal by crossed aldol condensation of saturated aldehydes using zeolite-supported base catalyst; M. Ichikawa; R. Oonishi; M. Fukui; H. Harada (Chisso Corp, Japan), JP 95-218842, 19950828; Catalyst for carrying out the aldol condensation; Reichle, Walter Thomas (Union Carbide Corp., USA) US-76-657568, 19760212).

[0011] Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen darin, daß die Mikrobauteile, die eine Vielzahl mikrostrukturierter Kanäle enthalten können, es ermöglichen, daß die Reaktion unter verbesserten Reaktionsbedingungen durchgeführt werden kann. Die charakteristischen Abmessungen der Mikrokanäle, das heißt der 45

[0012] Strömungsquerschnitt, betragen dabei $50 \mu\text{m}^2$ bis $100 \mu\text{m}^2$, bevorzugt $5000 \mu\text{m}^2$ bis 5 mm^2 . Diese erfindungsgemäß Verbesserung der Reaktionsbedingungen führt dazu, daß die Raum-Zeit-Ausbeute, der Umsatz oder die Selektivität der Reaktion erhöht werden kann.

[0013] Die Reaktion wird in einer kontinuierlich in Betriebsweise in der Flüssigphase durchgeführt. Dabei wird ein Aldehyd $R_1\text{CHO}$ ($R_1 = \text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyl, C₅-C₁₂-cycloalkyl, aryl, C₁-C₁₄-aralkyl) mit sich selbst oder einem zweiten Aldehyd $R_2\text{CHO}$ ($R_2 = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{12}$ -alkyl, C₅-C₁₂

- cycloalkyl, aryl, C \leq 14 aralkyl) oder mit einem Keton R₁R₂CO (R₁, R₂ = C1-12 -alkyl, C5-C12 - cycloalkyl, aryl, C \leq 14 aralkyl) oder es wird ein Keton R₁R₂CO (R₁, R₂ = C1-12 -alkyl, C5-C12 - cycloalkyl, aryl, C \leq 14 aralkyl) mit sich selbst oder einem anderen Keton R₃R₄CO (R₃, R₄ = C1-12 -alkyl, C5-C12 - cycloalkyl, aryl, C \leq 14 aralkyl) umgesetzt. Sämtliche genannten Aldehyde und Ketone können jeweils unabhängig von einander gleich oder verschieden substituiert oder nicht substituiert sein.

[0014] Zur Erhaltung der flüssigen Phase bei höheren Temperaturen kann die Reaktion unter Druck (1 bis 50 bar absolut oder auch mehr) durchgeführt werden. Die Mikrostrukturierung erlaubt eine sehr exakte Einstellung der gewünschten Temperatur, dabei können auch große Wärmemengen, die bei exothermen Reaktionen freigesetzt werden, sicher abgeführt werden. Die Reaktion kann bei Temperaturen aus dem Bereich von -10 bis 250°C, bevorzugt von 50 bis 200°C durchgeführt werden. Die Verweilzeit der Aldehyde oder Ketone oder Aldole in den Kanälen des mikrostrukturierten Systems beträgt dabei 0,001 bis 1000 s, bevorzugt 0,01 bis 100 s. Zur Erweiterung der Reaktionszeit kann das mikrostrukturierte System durch eine Verweilzeitstrecke, die nicht mikrostrukturiert ist, ergänzt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldolen, bei dem man Aldehyde und/oder Ketone katalytisch umsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in den Kanälen eines mikrostrukturierten Reaktionssystems durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei man ein mikrostrukturiertes Reaktionssystem verwendet, dessen Kanäle Strömungsquerschnitte aus dem Bereich von $50 \mu\text{m}^2$ bis 100 mm^2 haben.
3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei ein heterogener Katalysator in das mikrostrukturierte System eingebracht ist.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüchen, wobei der Katalysator ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus basischen Anionentauschern, Metalloxiden von Mo, W, Ca, Mg und Al, sowie basischen Zeolithen.
5. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüchen, wobei man die Umsetzung bei Drücken aus dem Bereich von 1 bis 50 bar absolut und bei Temperaturen aus dem Bereich von -10 bis 250°C durchführt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüchen, wobei man ein Aldehyd

$R_1\text{CHO}$ mit sich selbst oder einem zweiten Aldehyd $R_2\text{CHO}$ oder mit einem Keton $R_1R_2\text{CO}$ umsetzt oder ein Keton $R_1R_2\text{CO}$ mit sich selbst oder einem anderen Keton $R_3R_4\text{CO}$ umsetzt, wobei R_1 bis R_4 , jeweils gleich oder verschieden, unabhängig voneinander folgende Bedeutung haben können:

R₁: C1-12 -alkyl, C3-C12 - cycloalkyl, aryl,
C≤14 aralkyl, jeweils substituiert oder nichtsubstituiert;

R₂: C1-12 -alkyl, C3-C12 - cycloalkyl, aryl,
C≤14 aralkyl, jeweils substituiert oder nichtsub-
stituiert, H;

R₃: C1-12 -alkyl, C3-C12 - cycloalkyl, aryl,
C≤14 aralkyl, jeweils substituiert oder nichtsub-
stituiert;

R₄: C1-12 -alkyl, C3-C12 - cycloalkyl, aryl,
C≤14 aralkyl, jeweils substituiert oder nichtsub-
stituiert.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüchen, wobei die Verweilzeit der Aldehyde oder Ketone oder Aldole in den Kanälen 0,001-1000 s beträgt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der vorstehenden Ansprüchen, wobei das Reaktionssystem durch eine Verweilzeitstrecke, die nicht mikrostrukturiert ist, erweitert ist.
9. Verwendung von Mikroreaktoren oder Mikromischern zur katalytischen Herstellung von Aldolen aus Aldehyden und/oder Ketonen.
10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei in den oder jeden Mikromischer oder in den oder jeden Mikroreaktor ein heterogener Katalysator eingebracht ist.

Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 4548

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
Y	US 4 701 562 A (OLSON KURT D) 20. Oktober 1987 (1987-10-20) * Spalte 11; Anspruch 1 *	1-10	C07C45/72
Y	US 4 704 478 A (OLSON KURT D) 3. November 1987 (1987-11-03) * Spalte 9; Anspruch 1 *	1-10	
Y	US 4 476 324 A (REICHLE WALTER T) 9. Oktober 1984 (1984-10-09) * Spalte 6; Beispiel 32 *	1-10	
Y	WO 95 30476 A (BAYER AG) 16. November 1995 (1995-11-16) * Zusammenfassung *	1-10	
Y	WO 00 51720 A (SYMYX TECHNOLOGIES INC) 8. September 2000 (2000-09-08) * Seite 24, Zeile 13; Anspruch 1 *	1-10	
Y	NONDEK, L.: "A tubular micro-reactor for measurement of the kinetics of liquid phase heterogeneous reactions under pressure" J. RES. INST. CATAL., HOKKAIDO UNIV. (1979), 27(1), 7-15 , XP001053360 * zusammenfassung *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C07C
Y	MOGGI, PIETRO ET AL: "Gas phase aldol condensation of butyraldehyde to 2-ethylhexenal" APPL. CATAL. (1991), 68(1-2), 285-300 , XP001053321 * zusammenfassung *	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenart DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 4. Februar 2002	Prüfer Bonnevalle, E	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenreihenur		T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus anderen Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 4548

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

04-02-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4701562	A	20-10-1987	EP JP	0252365 A2 1016733 A	13-01-1988 20-01-1989
US 4704478	A	03-11-1987	EP JP	0251167 A2 1016734 A	07-01-1988 20-01-1989
US 4476324	A	09-10-1984	CA DE EP JP JP JP US	1203071 A1 3371981 D1 0095783 A2 1634409 C 2060376 B 58219139 A 4458026 A	15-04-1986 16-07-1987 07-12-1983 20-01-1992 17-12-1990 20-12-1983 03-07-1984
WO 9530476	A	16-11-1995	DE DE AT AT CA DE DE DK DK WO WO EP EP ES ES FI JP JP JP US	4416343 A1 4433439 A1 163568 T 170773 T 2189783 A1 59501565 D1 59503529 D1 758917 T3 758918 T3 9530475 A1 9530476 A1 0758917 A1 0758918 A1 2113184 T3 2120204 T3 964483 A 3088462 B2 9506034 T 9512742 T 5803600 A	16-11-1995 21-03-1996 15-03-1998 15-09-1998 16-11-1995 09-04-1998 15-10-1998 30-03-1998 07-06-1999 16-11-1995 16-11-1995 26-02-1997 26-02-1997 16-04-1998 16-10-1998 08-11-1996 18-09-2000 17-06-1997 22-12-1997 08-09-1998
WO 0051720	A	08-09-2000	AU EP EP EP EP WO	3719400 A 1113869 A2 1106244 A2 1127611 A2 1129772 A2 0051720 A2	21-09-2000 11-07-2001 13-06-2001 29-08-2001 05-09-2001 08-09-2000

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

